

Method of blending polyolefins and polydiorganosiloxane gums and blends thereof

Publication number: JP50045033 (*corresponding to JP52-36898B*)

Publication date: 1975-04-22

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C08L23/02; C08L83/04; C08L23/00; C08L83/00; (IPC1-7): C08L23/02; C08L3/00; C08L83/04

- european: C08L23/02; C08L83/04

Application number: JP19740088642 19740801

Priority number(s): US19730385360 19730803

Also published as:



US3865897 (A1)

GB1465132 (A)

FR2245730 (A1)

DE2430949 (A1)

BE818455 (A)

Report a data error here

Abstract not available for JP50045033

Abstract of corresponding document: US3865897

Mechanically mixing 7 to 75 weight percent of a polydiorganosiloxane gum having 1.5 to 17 mol percent vinyl or allyl bearing siloxane units with 25 to 93 weight percent of a low density polyethylene, a high density polyethylene, polymethylpentene, polypropylene or a copolymer of tetrafluorethylene and ethylene at a shear rate greater than 10 sec^{-1} for a period of time suitable to obtain a viscosity within 60 percent of the maximum viscosity obtainable at mixing conditions where the temperature is from 175 DEG to 300 DEG C. for low density polyethylene, from 200 DEG to 320 DEG C. for high density polyethylene, from 225 DEG to 300 DEG C. for polymethylpentene, from 215 DEG to 300 DEG C. for polypropylene and from 275 DEG to 350 DEG C. for the copolymer of tetrafluorethylene and ethylene produces a blend of lower modulus suitable for electrical insulation.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

特 許 公 報

昭52-36898

⑤ Int.Cl² 識別記号 ⑤2日本分類 庁内整理番号 ④4公告 昭和52年(1977) 9月19日
C 08 L 83/04 25(1) D 81 6779-45
C 08 L 23/02 25(1) C 111.8 6358-48 発明の数 2

(全 12 頁)

1

2

⑤4ポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンゴムとのブレンド方法

⑥1特 願 昭49-88642

⑥2出 願 昭49(1974)8月1日
公 開 昭50-45033

⑥3昭50(1975)4月22日

優先権主張 ⑥21973年8月3日⑥3アメリカ
国⑥3385360

⑦2発 明 者 ジェームズ・ロバート・フアレン 10
ダー

アメリカ合衆国ミシガン州サンフ
オード・レークビュー・ドライブ
2480

同 ジョン・カールトン・サーム 15

アメリカ合衆国ミシガン州ミッド
ランド・クランブルツク2320

同 サラ・エレン・リンゼイ

アメリカ合衆国ミッドランド・フ
アーンズワース4900 20

⑦1出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレーシ
ョン

アメリカ合衆国ミシガン州ミッド
ランド

⑦4代 理 人 弁理士 浅村皓 外3名 25

⑦7特許請求の範囲

1 ポリジオルガノシロキサンゴム7乃至75重
量%及び低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレ
ン、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン及びテ
トラフルオロエチレン繰り返し単位とエチレン繰
り返し単位より成る共重合体から成る群から選ば
れるポリオレフィン25乃至93重量%(但しポ
リオレフィンとポリジオルガノシロキサンガムの
合計重量は100重量%である。)から本質的に 35
成り、このポリジオルガノシロキサンゴム及びポ
リオレフィンの少なくとも幾分かが互いに結合し

グラフト共重合体を形成しており、還流キシレン
中に不溶である少なくとも50重量%の材料の合
計ブレンドが存在しており、上記ブレンドの成分
となる前の上記ポリジオルガノシロキサンゴムは
トルエンに可溶であり、0.020インチより大き
いウイリアムス可塑性を有し、約2の有機基/硅
素原子の比(但し、その有機基はメチル、フェニ
ル、ビニル及びアリルから選ばれ、ビニル又はア
リル基を有しそして50%より多くない有機基が
フェニルであるシロキサン単位1.5乃至17モル
%を有する。)を有することを特徴とする加工可
能なブレンド物。

2 ポリジオルガノシロキサンゴムと、低密度ポ
リエチレン、高密度ポリエチレン、ポリメチルペ
ンテン、ポリプロピレン及びテトラフルオロエチ
レン繰り返し単位とエチレン繰り返し単位より成
る共重合体から成る群から選ばれるポリオレフィ
ンとを、混合条件で得られる最大粘度の60%内
の粘度を得るのに適した時間、10秒⁻¹より大き
い剪断レート(shear rate)で、そして低密
度ポリエチレンについては170°乃至300℃、
高密度ポリエチレンについては200°乃至320
℃、ポリメチルペンテンについては225°乃至
300℃、ポリプロピレンについては215°乃
至300℃そしてテトラフルオロエチレン繰り返
し単位とエチレン繰り返し単位の共重合体につい
ては275°乃至350℃の各ポリオレフィンに
ついての温度範囲で、機械的に混合し、そしてそ
の後安定に加工し得る均一なブレンドを回収する
ことから成り、上記ポリジオルガノシロキサンガ
ムは、7乃至75重量%の量で存在しそして上記
ポリオレフィンは25乃至93重量%の量で存在
し(但しポリジオルガノシロキサンゴムとの合計
重量は100重量%である。)、上記ポリジオル
ガノシロキサンゴムは0.020インチより大きい
ウイリアムス可塑性を有するトルエン可溶性ゴム
であり、約2の有機基/硅素原子の比(但しこの

3

有機基は、メチル、フェニル、ビニル及びアリルから選ばれ、ビニル又はアリル基を有しそして50%より多くない有機基がフェニルであるシロキサン単位1.5乃至17モル%を有する。)を有することを特徴とするポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンガムとのブレンドの製造方法。
発明の詳細な説明

本発明は、ポリオレフィン類とポリジオルガノシロキサンガムとをブレンドする方法及びそのブレンド物に関する。

異なつた重合体類は、それらのいくつかは非常に類似していても、非相溶性であることが判っており、そして異なつた重合体をブレンドするための多くの方法及び技術が、有用な生成物を得ることができるために、試みられてきている。ブロック及びグラフト両共重合体が、新しいそして有用な性質を得るために用いられてきている。異なる重合体のブレンドも同様に、多種の重合体を一緒に有用な状態に保つ技術を適用することによつて用いられてきている。ポリオレフィン類及びシリ

コーン類は、これらの材料を組合せる多くの方法が知られているために、この点で軽視されてはいない。
Lawson の米国特許第2,655,489号は、溶媒中のポリエチレンとシリコーン油が98.9℃で加熱されエナメル及びラッカーの光沢を改良するのに有用であるもろいゲルを生成することを教えている。Safford の米国特許第2,888,419号及びPrecopio 等の米国特許第2,888,424号は、高粘性塊状物又はガム状弾性固体であるポリエチレン、充填剤及び有機ポリシロキサンが135℃までの温度で緊密に混合され、より過敏でないそして改良された老化特性をもつ押出性のよい組成物を与えることを教えている。これらは、充填剤がこれら2つの重合体についてのブレンド助剤として作用し、これは結果として他のものでは得ることは困難である均一な生成物を与えることを教えている。Vostovich等の米国特許第2,930,083号は、ゲル化又は架橋ポリエチレンの改良された加工性が、高粘性塊状物乃至ガム状弾性固体であるゲル化ポリエチレン及び有機ポリシロキサン類をミル又はバンバリーミキサーで104.4℃で4分間混合することによつて得られることを教えている。

4

Gober の米国特許第2,992,201号は、アルキル基を有する液状重合体状シリコーン油とポリエチレンを150℃で15乃至20分間混練することによつてポリエチレンに非粘着及び非ブロッキング特性を与えることができることを教えている。このポリエチレン混合物は、次に154°乃至187.8℃の温度で押出される。Hurd等の米国特許第3,021,292号は、炭化水素ゴム及びビニル-含有オルガノポリシロキサンガムの均一混合物が混練によつてつくられることを教えている。得られる混合物は、次に110乃至160℃で加熱することによつてゴム生成物にキュアすることができる。Safford の米国特許第3,227,777号は、エチレン-プロピレン共重合体をアルケニルポリシロキサン及びビス(アルキル)パーオキシドと共に加硫することを教えている。Safford は、エチレンとプロピレンの共重合体をアルケニルポリシロキサン及びパーオキシドと共に混練し、そしてその後得られる混合物を100℃乃至175℃で加硫する。良好な耐熱性、電気特性は、エチレン-プロピレン共重合体のキュアされた状態に依る。

上記の従来技術から、多種のシリコーン類がある特定の結果を達成するのに用いられてきているために、シリコーン類とポリオレフィン類を組合せるすべての問題が解決されていると思われるかもしれない。しかし、従来技術に於いて言及されている利点及び有用な性質にも拘わらず、シリコーンガムが混合特性に悪影響を有することを教える英国特許第1,294,986号(1972年11月1日公告)に示される如く、シリコーンガムとポリオレフィン類を組合せる問題は尚存在する。この背景で、本発明は、あるポリオレフィンについての混合の困難を克服し更にそれによつて得られる生成物についてある有用な性質を得る方法を発見した。

本発明の一つの目的は、あるポリオレフィン類をポリジオルガノシロキサンガムとブレンドする方法を提供することである。この目的及び他の目的は本発明の詳細に記述から明らかになるであろう。

本発明は、あるポリオレフィン類とポリジオルガノシロキサンガムを、剪断下に各ポリオレフィンについて特定の温度で、混合条件で得られる最

5

大粘度の60%内の粘度を得るのに適した時間混合することに関する。本発明は、同様に絶縁用に有用な電気特性、ポリオレフィンより低いモジュラス、低温で大きな柔軟性、改良された耐傷性及び剥離性を有する、この方法から得られる組成物に関する。

本発明は、ポリジオルガノシロキサンガムと、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、及びテトラフルオロエチレン繰り返し単位とエチレン繰り返し単位から成る共重合体より成る群から選ばれるポリオレフィンとを、混合条件で得られる最大粘度の60%内の粘度を得るのに適した時間、10秒より大きい剪断レート(shear rate)で、そして低密度ポリエチレンについては175°乃至300°C、高密度ポリエチレンについては200°乃至320°C、ポリメチルペンテンについては225°乃至300°C、ポリプロピレンについては215°乃至300°Cそしてテトラフルオロエチレン繰り返し単位とエチレン繰り返し単位の共重合体については275°乃至350°Cの各ポリオレフィンについての温度範囲で、機械的に混合し、そしてその後安定に加工し得る均一なブレンドを回収することから成り、上記ポリジオルガノシロキサンガムは7乃至75重量%の量で存在し、そして上記ポリオレフィンは25乃至93重量%の量で存在し(但しポリジオルガノシロキサンガムとの合計重量は100重量%である。)、上記ポリジオルガノシロキサンガムは、0.020インチより大きいウィリアムス可塑性を有するトルエン可溶なガムであり、約2の有機基/硅素原子の比(但しこの有機基は、メチル、フェニル、ビニル及びアリルから選ばれ、ビニル又はアリル基を有しそして50%より多くない有機基がフェニルであるシロキサン単位1.5乃至17モル%を有する。)を有するものである、ポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンガムをブレンドする方法に関する。

本発明に於ける使用に適したこのポリオレフィン類は、大気条件下で固体でありそして熱可塑性で例えば成型製品、押出製品、フィルム、チューブ、シート、引抜き製品及び類似のものの如き材料を製造するのに有用なものである。この特定のポリオレフィン類には、0.91乃至0.94の密度

6

を有するものとして本発明の目的のために規定される低密度ポリエチレン、0.95乃至0.97の密度を有するものとして本発明の目的のために規定される高密度ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン及びテトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体が含まれる。これらのポリオレフィン類は、工業的によく知られた材料でありそして周知の方法によつて調製することができる。これらのポリオレフィン類は、それらの一般名で市販されている製品に用いられる通常の添加剤を含むことができる。更に、これらの一般名は、この一般名で市販されているが、しかし同様に少量の他の共重合されたビニル系単量体を含有する如きポリオレフィン類を含む。例えば、低密度ポリエチレンは、10重量%迄の酢酸ビニルが普通低密度ポリエチレンの一般名で市販されている低密度ポリエチレン中に共重合される如く、少量の共重合された酢酸ビニルを含むことができる。かくして、本発明に適したポリオレフィン類は、この一般名が用いられそして添加剤及び少量の他の共重合されたビニル系単量体を含むものである。

本発明に適したポリジオルガノシロキサンガムは、0.020インチより大きいウィリアムス可塑性を有するトルエン可溶のガムの如きものである。これらのガムは、本質的にジオルガノシロキサン単位から成りそしてかくして約2の有機基/硅素原子の比を有する。例えば、末端ブロックに用いられるトリオルガノシロキサン単位、少量のモノオルガノシロキサン、及びしばしばポリジオルガノシロキサンガム中にみられるがしかしこのガムが不溶性にならないように少量で存在するSiO₂単位の如き他のシロキサン単位が少量で存在してもよい。このガムの有機基は、例えばジメチルシロキサン単位、メチルフェニルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位、メチルビニルシロキサン単位、メチルアリルシロキサン単位及びフェニルビニルシロキサン単位の如きジオルガノシロキサン単位として存在するメチル、フェニル、ビニル及びアリルから選ばれる。存在する他のシロキサン単位のいずれもがジオルガノシロキサン単位と同じ有機単位を含有する。このポリジオルガノシロキサン分子は、好ましくはトリオルガノシロキサン単位又はヒドロキシル基で末端ブロックされているが、しかしこれらの高分子量分子上の

7

末端基の数は全ゴム組成物の些細な量を表わすために、他の末端ブロック基がその影響があまりなく本発明の精神を逸脱することなく存在することができる。

本発明のためのこのポリジオルガノシロキサン5
ガムは、ビニル又はアリル、好ましくビニルを含有する1.5乃至17モル%ジオルガノシロキサン単位を有する。上記限界外のビニル及びアリル含量を含むポリジオルガノシロキサンガムは、劣つた生成物を与え、例えばそれらは加工後でも劣つたブレンドでありそして分離する傾向がある。有機基の全数の50%より多くないものがフェニルであるべきである。

本発明の方法に於いては、ポリオレフィン15
は25乃至93重量%の量でそしてポリジオルガノシロキサンガムは7乃至75重量%の量で存在することができる。ポリジオルガノシロキサンガムとポリオレフィンの合計重量は、100重量%に等しい。好ましくは、低密度ポリエチレンと混合されたポリジオルガノシロキサンの量は、10乃至75重量%であり、高密度ポリエチレンでは7乃至50重量%、ポリメチルペンテンでは10乃至25重量%、ポリプロピレンでは10乃至60重量%そしてテトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体では10乃至20重量%である。

上記規定のポリオレフィン類とポリジオルガノシロキサンガムの安定なブレンドは、ある特定の条件下にそれらを機械的に混合することによってつくることができる。「安定なブレンド」は、そのブレンドが均一であり、大気条件で各々の層に30
分離しないか又は一方の材料が他方から浸み出さないこと、そしてそのブレンドが浸出又は分離なしに適度の温度範囲に亘つて用いられることを意味する。

これらの安定なブレンドをつくること35
ができる条件は、機械的混合が10秒⁻¹より大きい剪断レートを有する如くである。この剪断レートは、ポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンガムの混合中に起る剪断作用があることを除いて、臨界的ではない。混合が行なわれる温度は臨界的であり、そして安定なブレンドを製造するのに適した温度範囲は各ポリオレフィンについて異なる。低密度ポリエチレンは、機械的剪断下ポリジオルガノシロキサンガムと175°乃至300°C、好ま

8

しくは180°乃至220°Cの範囲の温度で混合される。高密度ポリエチレンは、剪断下にポリジオルガノシロキサンガムと200°乃至320°C、好ましくは210°乃至240°Cの範囲の温度で機械的に混合される。他のポリオレフィン類についての特定の温度範囲は、ポリメチルペンテンについて225°乃至300°C、好ましくは225°乃至260°C、ポリプロピレンについて215°乃至300°C、好ましくは225°乃至250°C及びテトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体について275°乃至350°C、好ましくは290°乃至325°Cである。この規定されたポリオレフィン類とポリジオルガノシロキサンガムをこの臨界範囲より低い温度で機械的に混合することは、安定なブレンドを与えずそしてグラフトも起らない。この臨界範囲を越える温度で機械的に混合することは、着色及び物性の急激な悪化によつて観察されるポリオレフィンの著しい劣化を生じさせる。この好ましい温度範囲内でブレンドの最良の性質が得られる。

ポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンガムの機械的混合は、剪断下にそして特定組合せについての適した温度で、混合条件で得られる最大粘度の60%以内の粘度に達するのに必要な時間続けられる。各々の場合、混合中の粘度は、初期粘度を越えて増加しそして最大粘度を通過する。この最大粘度は混合を停止する好ましい点であるが、しかしこの最大の60%以内である粘度で混合が停止されるブレンドが適した、安定でそして有用なブレンドである。最大粘度又はこの最大の60%以内を達成するのに必要な時間は、各型の混合設備、各大きさの混合機、各混合機の機構、特定範囲内の温度及び各オレフィンによつて変る。多くの組合せ及び混合設備について、最大粘度の60%以内の粘度に達する時間はしばしば15乃至60分である。しかし、作業者はその特定設備及びポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンガムの組合せで少なくとも一つの実験を行ないそして加工中の粘度変化を観測し最大粘度の60%以内になる最適時間をみつけるべきである。適した粘度測定及び側定方法のいずれかが用いることができる。ある粘度測定技術が一つの混合機について他のものより適しているために、特定設備のデザインについて最良の粘度測定技術が用いられ

9

るべきである。唯一の要請は、粘度が混合条件で、即ち剪断下及び温度で測定されることである。

本発明に適した混合機の特定の型は、それらが剪断作用を与える限り臨界的ではない。

混合設備中の雰囲気中に幾分酸素が存在すると、5 5重量%より多いポリジオルガノシロキサンガムを含有する如きブレンドで最良の結果が得られることが判つた。例えば、この混合設備中の雰囲気は、窒素又は他の不活性気体であることができるが、しかしガムが5.5重量%を越えるとき10は幾分か酸素の存在が望ましい。この酸素は、空気又は他の酸素源からのものであることができる。この雰囲気は、ポリオレフィン対ポリジオルガノシロキサンガムのいずれの比についても全部空気又はその同等であることができる。

テトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体が本発明のポリオレフィンとして用いられるときは、安定剤量の酸化マグネシウム又は同様の通常の酸受容体が用いられるべきである。この酸化マグネシウムは、HFの非常な腐蝕性の故に放出さ20れるHFのいずれをも中和するためにテトラフルオロエチレン含有重合体の高温での加工特に通常用いられる。

この方法のブレンドは、通常の製造技術によつて容易に加工し得る安定な、均一ブレンドである。25これらのブレンドは、相当するポリオレフィンより低いモジュラスと共に良好な電気的性質を有する。かくして、これらは電力ケーブル用に適した絶縁物である。更に、これらは低温で大きな柔軟性を保持しそして製品（例えばケーブル）が土と30接触される用途に適している。このブレンドは、ポリオレフィンと比較して改良された耐傷性及び剝離性を有する。これらのブレンドは、ガス透過性が要求されそして医療用の如くガス透過性が要求される用途に用いることができる。ガス透過性35は、組成変化によつて変えることができる。本発明のブレンドが燃えるとき熔融材料のしたたり（ドリツプ）が起らず、一方例えばポリエチレンが燃えると、熔融材料が燃焼材料からドリツプする。

ブレンドは普通透明であるが、しかし劣つた光透過性を有する。この光透過性は、ポリジオルガノシロキサン中にフェニルを用いポリオレフィンの屈折率に合せることによつて改良することがで

10

きる。例えば、メチルフエニルシロキサン単位の量が低密度ポリエチレンでつくられたブレンドのポリジオルガノシロキサンガム中50モル%より大きいときは、光透過性はかなり改良される。

本発明のブレンドは、例えば有機過酸化物、紫外線、ガンマー放射線又は硫黄を用いる如き通常の方法によつて架橋することができる。この架橋されたブレンドは、高温で架橋ポリエチレンより抗張力を少ししか失わない傾向がある。

本発明のブレンドは、機械的混合中形成されるグラフト共重合体を含有する。ポリオレフィンとポリジオルガノシロキサンの間のグラフト共重合体の形成は、ブレンドに安定性及び均一性を与えるようである。

15 好ましいブレンドは、25乃至93重量%ポリエチレン及び7乃至75重量%ポリジオルガノシロキサンガムを含有するものである。少なくともいくつかのポリジオルガノシロキサンガム及びポリエチレンは、互いに結合しグラフト共重合体を形成する。これらのブレンドは、還流キシレン中に不溶である少なくとも50重量%の材料を含有する。これらのブレンドは高含量の不溶性材料を含むけれども、これらは容易に加工できそして押し出し、成型によつて製品を製造することができ20そしてフィルムを生成することができる。

以下の実施例は説明のために示すものであり、そして特許請求の範囲に記述された本発明を限定するものと解釈されるべきではない。

実施例 1

0.92g/cm³の密度を有しそして赤外分析によつて測定された6.5重量%の共重合された酢酸ビニルを含有する低密度ポリエチレン30gと、ヒドロキシル末端基、約0.065のウィリアムス可塑性を有し、そして96モル%ジメチルシロキサン単位及び4モル%メチルビニルシロキサン単位を含有するトルエン可溶性ポリジオルガノシロキサンゴム30gを混合することによつてブレンドを調製した。このブレンドは、ブラベンダープラスチックコーダー（C.W. Brabender Inst-40 ruments, Inc., の商標）中62rpmでCAM型ヘッドを用いて180℃で20分間混合することによつて調製した。上記の如くしてもう一つのブレンドを調製したが、しかし混合後ブレンドを110℃に冷却しそして0.6gの2, 5-

11

ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサンを加えそしてこの混合を2分間続けた。0.32 cm厚シートを177℃で10分間プレスモールドしブレンドを架橋することによつて、試験シートを調製した。ポリジオルガノシロキサンガムなしで上記方法を更に二回繰り返したが、こうして加工された一つのポリエチレンは上記ブレンドの場合と同様に架橋された。上記材料の性質は、この試験片について測定されそして第1表に示す如くであつた。ヤングモジュラスはASTM-D 10-797の方法によつて測定したが、その値はKg/cm²で与えられる。ウィリアムス可塑性は、4.2g試料についてASTM-D-926-67の方法に従つて室温で3分間測定した。密度は、ASTM-D-792の方法に従つて測定した。15破断時抗張力及び伸びは、ASTM-D-638の方法に従つて測定した。体積固有抵抗は、ASTM-D-257の方法に従つて測定した。誘電率及び消散係数は、ASTM-D-150の方法に従つて測定した。

実施例 2

混合温度を180℃の代りに185℃とし、ポリジオルガノシロキサンガムが98モル%ジメチルシロキサン単位及び2モル%メチルビニルシロキサン単位を含み、そしてポリジオルガノシロキ 25サンガムの使用量を第Ⅱ表(性質はここに示す如くであつた。)に示すごとくとしたことを除いて、実施例1に記載した如くして二つのブレンドを調製した。性質は、非架橋ブレンドについて測定した。

実施例 3

混合条件を第Ⅲ表に示す如く変えたことを除いて、実施例1に記載した如くしてブレンドを調製した。得られるブレンドを、還流キシレン中64時間抽出することによつて、不溶性材料の重量% 35を測定した。可溶性溜分及び不溶性溜分中両方のポリジオルガノシロキサンの量を、元素分析によつて測定した。ローラーヘッドを用いた実験68及び実験69を除いて、ブラベンダー プラスチコーダーについてCAMヘッドを用いた。本実施例は、混合機の機構が変えられること、混合速度が変えられること及び温度が限界内で変えることができることを示す。第Ⅲ表に示す性質は、非架橋ブレンドについて測定した。

12

実施例 4

バンバリーミキサーを用い第Ⅳ表に示す条件で、実施例1に記載した如きブレンドを調製した。ミキサー中の温度は、蒸気加熱、冷却水及び混合速度の組合せによつてコントロールした。最初、材料を蒸気及び迅速混合速度で加熱した。次に冷却水及び低混合速度を用い温度を一定に保つた。実験68は、バンバリーミキサーからのブレンドをブラベンダープラスチコーダー中で後混合した 10ときの結果を示す。実験69, 10及び11は、ブレンドかブラベンダープラスチコーダー中でつくられた場合の結果を示す。第Ⅳ表に示す結果は、非架橋圧縮成型試料について測定した。

実施例 5

混合温度を180℃の代りに185℃にし、そして低密度ポリエチレン対ポリジオルガノシロキサンガムの重量比を第Ⅴ表に示す如くしたことを除いて、実施例1に記載した如くでそして調製されたブレンドを、0.0127 cmの厚さを有するフ 20イルムに圧縮成型した。次に酸素、窒素及び炭素ガスの気体についてのガス透過性をASTM-D-1434-66(再承認1972)の方法に従つて測定した。このガス透過性は、第Ⅴ表に示す如くであつた。成型された低密度ポリエチレン、 25実施例1の方法に従つてブラベンダープラスチコーダー中混合された低密度ポリエチレン、及び標準市販シリコンゴムについてのガス透過性を比較のために測定し、そして第Ⅴ表に示す。

実施例 6

CAMヘッドのついたブラベンダープラスチコーダー中、62 rpmで、185℃でそして20分の混合でブレンドを調製した。実施例1に記載した如き低密度ポリエチレン及びポリジオルガノシロキサンガムの量を変えた。第Ⅶ表は得られた 35物性を示す。第Ⅶ表は同様に一連の組成物について混合中観察された最大トルクを示す。m-gで示されるこのトルクは、混合条件での粘度を測る手段でありそしてダイヤルから読んだ。

最大粘度に達する時間の変化を更に示すために、50重量%の低密度ポリエチレンと50重量%のポリジオルガノシロキサンガムのブレンドについて、ブラベンダープラスチコーダー中の最大トルクが180℃で約17分、200℃で約11分そして220℃で約7分以内に達することを観察し

13

た。各々の場合、混合機速度は62rpmであり
そしてCAMヘッドを用いた。

実施例 7

メチルビニルシロキサン単位及びジメチルシロ
キサン単位のモル%を変えたことを除いて、実施
例6に記載した如くしてブレンドを調製した。こ
れらのブレンドは、50重量%低密度ポリエチ
レン及び50重量%ポリジオルガノシロキサンガ
ムを用いて調製した。得た物性は第Ⅶ表に示す如
くであつた。

実施例 8

ブラベンダープラスチコーダー中25rpmで
CAMヘッド及び220℃の混合温度を用いて、
実施例1に規定した高密度ポリエチレンとポリジ
オルガノシロキサンガムのブレンドを調製した。
高密度ポリエチレンは、0.96の密度を有しそし
てフィリッブス マーレックス EHB6002高
密度ポリエチレンの名で入手したものである。各
ブレンドに於いて用いたポリエチレン及びゴムの
量、混合時間、混合中種々の時間で観察されたト
ルク及び物性は、第Ⅶ表に示す如くであつた。

実施例 9

ICIアメリカからTPX-RT-20メチル
ペンテン重合体の名で購入したポリメチルペン
テンと第Ⅷ表に規定した如きポリジオルガノシロ
キサンガムとのブレンドを、ブラベンダープラス
チコーダー中50rpmでCAMヘッド及び240
℃の混合温度を用いて調製した。用いたポリメ
チルペンテン及びポリジオルガノシロキサンガム
の量は第Ⅷ表に規定した如くであつた。物性は第
Ⅷ表に示す如くであつた。

実施例 10

市販のポリプロピレン50重量%と、約0.065
のウィリアムス可塑性を有しそしてヒドロキシル
末端ブロックと共に98モル%ジメチルシロキサ
ン単位及び2モル%メチルビニルシロキサン単位
を有するポリジオルガノシロキサンガム50重量
%とのブレンドを、ブラベンダープラスチコー
ダー中30rpmのCAMヘッドを用い240℃で
20分間混合することによつて調製した。ポリプ
ロピレンは、338.3Kg/cm²の破断時抗張力、
17%の伸び及び4773Kg/cm²のヤングモジュ

14

ラスを有した。得たブレンドは、74.5Kg/cm²の
降伏時抗張力と78.3Kg/cm²の破断時抗張力、
88%の伸び、そして1048Kg/cm²のヤングモ
ジュラスを有した。上記方法は、ポリジオルガノ
シロキサンガムが4モル%メチルビニルシロキサ
ン単位又は10モル%メチルビニルシロキサン単
位いずれかによつて置き換えられても、同等のブ
レンドを与えた。

実施例 11

CAMヘッドを有するブラベンダープラスチ
コーダー中で、E.I.デュポンからテフツエル200
として購入したテトラフルオロエチレン繰返し
単位とエチレン繰返し単位の共重合体50g、
酸化マグネシウム5g、及び実施例1に規定され
た如きポリオルガノシロキサンガム5gのブレ
ンドを、40rpmで、305℃で30分間混合す
ることによつて調製した。容易に圧縮成型される
均一で、強く、安定なブレンドが得られた。

実施例 12

実施例1に規定された高密度ポリエチレンとポ
リジオルガノシロキサンのブレンドを、40rpm
CAMヘッドでのブラベンダープラスチコー
ダー中220℃で第Ⅹ表に表示した如き各実験につ
いて各々40, 45, 46及び48分間で、窒素及
び空気雰囲気両方用いて調製することによつて、
高ポリジオルガノシロキサンガム濃度で存在する
酸素を有する利点を示した。ポリエチレンとポリ
ジオルガノシロキサンガムの量及び得た物性は、
第Ⅹ表に示す如くであつた。

実施例 13

第Ⅺ表に規定された如き組成を有する50重量
%の低密度ポリエチレン及び50重量%のポリジ
オルガノシロキサンガムのブレンドを、実施例1
に記載された如くして調製した。光透過性を測定
したが結果は第Ⅺ表にみられる通りであつた。実
験6のブレンドは、72.8Kg/cm²の破断時抗張
力、500%の伸び及び226Kg/cm²のヤングモ
ジュラスを有した。0.32cmの厚さを有するブレ
ンド、実験6, 5, 6及び7のスラブ(平板)は、
スラブを通して普通の形が読める程度に充分滑
であつた。

15

16

第 I 表

性 質	非架橋 ブレンド	架橋ブレンド	非架橋低密度 ポリエチレン	架橋低密度 ポリエチレン
ヤングモジュラス、 Kg/cm^2	317.0	285.2	864.7	984.2
抗 張 力、 Kg/cm^2	92.4	101.9	157.5	203.9
伸 び、%	550	360	762	910
抗張力、150°C、 Kg/cm^2	15.7	5.8
体積固有抵抗、オーム・cm	4.21×10^{15}	1.73×10^{15}	1.67×10^{16}
誘電率、 10^2 サイクル/秒	2.57	2.62	2.31
誘電率、 10^5 サイクル/秒	2.56	2.83	2.28
消散係数、 10^2 サイクル/秒	0.0019	0.0017	0.00059
消散係数、 10^5 サイクル/秒	0.00139	0.00209	0.00184

第 II 表

ブレンド中のゴム、重量%	抗張力、 Kg/cm^2	伸び、%	ヤングモジュラス (Kg/cm^2)
10	173.6	650	661.6
25	138.9	460	510.9

第 III 表

実験No	混合温度 °C	混合速度 rpm.	抗張力、 Kg/cm^2	不溶性材料 重量%	不溶性留分中の ポリジオルガノシ ロキサン 重量%	可溶性留分中の ポリジオルガノシ ロキサン 重量%
1**	150	62	8.4	21	10	55
2**	170	62	8.1
3	185	15	97.1	59	71	12
4	185	62	86.8	77	68	13
5	185	192	103.8	70	61	7
6	200	62	90.0	58	61	6
7	222	62	100.6	82	43	14
8	185	62	77.1	55	68	15
9	220	62	46.3	73	51	34

** 比較のために示す。

17

18

第 IV 表

実験No	混合温度、℃	混合時間、分	抗張力、 kg/cm ²	伸 び、 %	ヤングモジュラス kg/cm ²
1	180	5	30.1	82	229.9
2	180	10	46.2	287	217.2
3	204	10	54.1	300	351.5
4	180	15	46.4	250	292.4
5	193	15	59.8	330	302.3
6	204	20	71.7	340	267.1
7	180	30	52.0	230	288.2
8	204	20	79.3	300	267.1
9	185	10	62.7	295	259.1
10	185	20	92.4	550	317.1
11	185	30	86.8	535	283.3

第 V 表

材 料	ガ ス 透 過 性、(c.c.)(ミル) / (645.16 cm ²)(気圧)(24時間)		
	酸 素	窒 素	炭酸ガス
成型されたポリエチレン	419	138	210
ブラベンダー中混合したポリエチレン	483	148	221
75重量%ポリエチレンと25重量%ポリ ジオルガノシロキサンゴムのブレンド	811	335	4540
50重量%ポリエチレンと50重量%ポリ ジオルガノシロキサンゴムのブレンド	1880	506	7600
25重量%ポリエチレンと75重量%ポリ ジオルガノシロキサンゴムのブレンド	9400	3070	29000
シリコーンゴム	122000	55000	467000

第 VI 表

ポリジオルガノシロ キサンゴム、重量%	低密度ポリエチ レン、重量%	最大トルク、 m-g	抗張力、 kg/cm ²	伸び、%	ヤングモジュラス、 kg/cm ²
0	100	1995	198.9	900	970.1
10	90	175.0	715	815.5
15	85	1060
25	75	460	120.2	560	614.4
40	60	107.1	665	445.6

19

20

ポリジオルガノシロキサンゴム、重量%	低密度ポリエチレン、重量%	最大トルク、 m-g	抗張力、 Kg/cm ²	伸び、%	ヤングモジュラス、 Kg/cm ²
45	55	91.7	522	354.5
50	50	350	92.4	550	317.1
55	45	86.1	560	298.2
60	40	86.4	650	245.3
75	25	300	36.0	175	77.3

第 VII 表

ポリジオルガノシロキサンの組成		抗張力、 Kg/cm ²	伸 び、 %	ヤングモジュラス、 Kg/cm ²
モル%(CH ₃) ₂ SiO	モル%(CH ₃)(CH ₂ =CH)SiO			
99.86	0.14***	1.83	7.5	36.70
98	2.0	13.01	25	120.49
97.5	2.5	59.19	360	249.14
96	4.0	92.44	550	317.05
85	15	66.08	310	228.48

*** 比較のために示す

第 VII 表

高密度ポリエチレン、重量%	ポリジオルガノシロキサンゴム、重量%	混合時間、 分	トルク、 m-g	抗張力、 Kg/cm ²	伸び、%	ヤングモジュラス、 Kg/cm ²
100	0	15	256.5	55	485.3
100	0	60	208.6	112.5	449.0
93	7	19	192.9	116.8	460.3
90	10	30	198.1	130.0	439.7
90	10	60	227.8	52.5	404.5
85	15	30	161.7	120.0	435.9
85	15	60	195.6	27.5	399.7
50	50	10	400	19.7	13	31.1
50	50	14	800	87.2	31.8	180.6
50	50	25	1200	127.0	63.7	169.6
50	50	29	1520	150.4	63.3	176.8
50	50	35	1720	154.7	58.1	168.6
50	50	45	1520	136.9	32.8	166.2

21		22				
50	50	67	1320	120.3	286	1482
50	50	120	840	115.4	262	1760

第Ⅸ表

ポリメチ ルペンテ ン、重量%	ポリジオル ガノシロキ サンゴム、 重量%	ポリジオルガノシロキサンゴム 中のシロキサン単位のモル%		降伏時 抗張力、 Kg/cm ²	破断時 抗張力、 Kg/cm ²	伸び %	ヤング モジュ ラス、 Kg/cm ²
		(CH ₃) ₂ SiO	(CH ₃)(CH ₂ =CH)SiO				
100	0	297.2	163.9	71	6839
90	10	96	4	179.3	140.6	65	3515
90	10	90	10	187.1	21	3557
80	20	90	10	118.5	13	3647
80	20	80	20	129.4	109.7	26	3863
75	25	98	2	126.5	44	2882

第Ⅹ表

高密度ポリ エチレン 重量%	ポリジオルガ ノシロキサン ゴム、重量%	窒素雰囲気			空気雰囲気		
		抗張力、 Kg/cm ²	伸び、 %	ヤングモジュ ラス、Kg/cm ²	抗張力、 Kg/cm ²	伸び、 %	ヤングモジュ ラス、Kg/cm ²
75	25	191.6	600	2623	180.1	425	2208
50	50	137.5	414	2045	119.4	408	1828
40	60	51.9	17	972	96.9	236	1006
25	75	29.1	69	235.4	73.8	415	287.4

第Ⅺ表

ポリジオルガノシロキサン
ゴム組成、モル%

実験係	(CH ₃) ₂ SiO	(CH ₃)(CH ₂ =CH)SiO	(CH ₃)(C ₆ H ₅)SiO	光透過性、%
1	96	4	0	0.3
2	58	8	34	0.5
3	47.6	6.4	46	2.9
4	38	12	50	8.5
5	36.1	7.9	56	36.0
6	32	9	59	30.5
7	33	5	62	36.2
8	***	—	—	4.4

*** 低密度ポリエチレン

23

㊟引用文献

特 公 昭 3 9 - 3 5 7 7